

© Листван В. М., Листван В. В., Камінський О. М., 2017

Житомирський державний університет імені Івана Франка

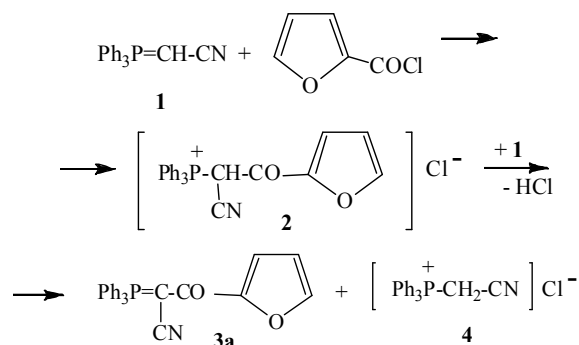
**АЦИЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ ФОСФОРІЛІДІВ.  
АЛКІЛІДЕНФОСФОРАНИ, ЩО МІСТЯТЬ ЦІАНОГРУПУ**

Взаємодія ціанометилентрифенілфосфорана з ацилхлоридами відбувається шляхом переїлювання. Застосування триетиламіну як основи дає змогу використовувати в реакції фосфонієві солі без попереднього виділення фосфорана. Отримано стабільні ацильовані фосфорани, які містять поряд з ціаногрупою кетонні групи. Реакцію з фосфонієвими солями можна теж проводити у двофазній системі. При використанні як ацилюючих засобів хлороформіатів у молекулу фосфорана вводиться естерна група.

**Ключові слова:** алкіліденфосфорани, фосфоріліди, фосфонієві солі, ацилхлориди, хлороформіати, триетиламін.

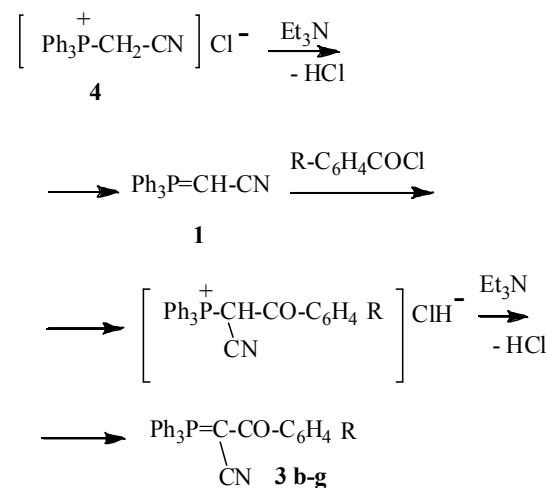
Взаємодія алкіліденфосфоранів (фосфорілідів) з ацилюючими засобами йде в різних напрямках залежно від природи як фосфоріліду, так і ацилюючого засобу, а також умов проведення реакції. При цьому утворюються сполуки різних класів, що можуть бути цікавими як такі, або ж, у випадку утворення ацильованих фосфоранів останні можуть слугувати напівпродуктами в подальших синтезах [1]. Заміщені ціанометилентрифенілфосфорани, зокрема такі, що містять теж інші електроноакцепторні групи (кетонні, естерові, амідні), були запропоновані як нові дипольні синтони для отримання кетоникислот, естерів, амідів, а також у біохімічних синтезах пептидів [2, 3].

Низку сполук такого типу ми отримали ацилюванням ціанометилентрифенілфосфорана **1** у різних умовах. Так, безпосередня взаємодія фосфорану **1** з 2-фувоїлхлоридом відбувається за схемою переїлювання. Приєднання ацилхлориду до фосфорану дає ацильовану фосфонієву сіль **2**, яка при дії іншої молекули фосфорану **1**, що є сильнішою основою порівняно з ацильованим продуктом **3a**, відщеплює HCl від солі **2** і призводить до утворення фосфорана **3a** і фосфонієвої солі вихідного фосфорану **4**.



При цьому для реакції треба брати фосфоран і ацилхлорид у співвідношенні 2:1, і половина взятого вихідного фосфорану повертається у вигляді фосфонієвої солі **4**.

Зручніший дещо видозмінений варіант проведення реакції, якщо як основу використовувати третинний амін, зокрема триетиламін. Це дає змогу використовувати в реакції фосфонієву сіль **4**, не перетворюючи її попередньо у фосфоран **1**. Останній утворюється безпосередньо в реакційній суміші в результаті дії триетиламіну на сіль **4**. Схему перетворень у цих умовах можна описати так:

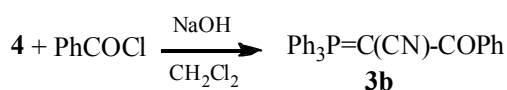
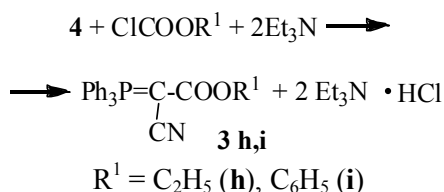


R = H (b); 2-Br (c); 2-Cl (d); 3-O<sub>2</sub>N (e); 2-CH<sub>3</sub> (f); 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C (g)

Реакції з використанням фосфонієвих солей і триетиламіну проводять в апротонних безводних полярних розчинниках (хлороформ, метиленхлорид, диметилформамід). Вона відбувається досить легко при кімнатній температурі. Леткі розчинники після закінчення реакції вилучають, а при використанні

диметилформаїду ацильовані фосфори 3 осаджують водою.

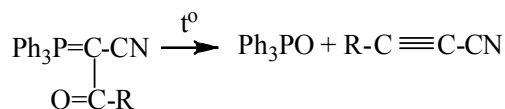
Естери хлормурашиної кислоти (хлороформіати) можуть бути використані як ацилюючі засоби (дещо менш активні порівняно з звичайними ацилхлоридами). При цьому в молекулу фосфорана вводяться естерові групи. Були використані етилхлороформіат і фенілхлороформіат.



Ще інший варіант проведення реакції ацилювання – двофазна система: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/50%-ний NaOH. Її можна використати у випадку не надто чутливих до дії водного лугу ацилхлоридів, зокрема, ароматичних. Так, при взаємодії солі 4 з бензоїлхлоридом у цих умовах з хорошим виходом отриманий ацильований продукт 3b.

Отримані ацильовані алкіліденфосфори 3a-i – безбарвні кристалічні продукти, достатньо стабільні і добре зберігаються за звичайних умов. В їх ІЧ-спектрах смуга поглинання карбонільної групи значно зміщена у низькочастотну область 1540-1550 см<sup>-1</sup> (фрагмент P=C-C=O). Як показано [2, 3], окиснення подібних сполук призводить до утворення естерів і амідів кетониклот. Термоліз ацильованих фосфорілідів – це спосіб отримання функціонально заміщених алкінів [4, 5]. При

температурах близько 200 °С відбувається внутрішньомолекулярна реакція Віттіга (атом Фосфору сполучається з Оксигеном ацильної групи):



З відщепленням трифенілфосфіноксиду утворюються алкіннітрили.

### Експериментальна частина

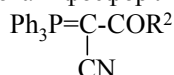
Сpektри ПМР записані на приладі Varian VXR-300 (300 МГц) у розчині ДМСО-D<sub>6</sub>, ІЧ-спектри (у таблетках KBr) – на приладі Specord IR-71.

**1-(2-Фуриіл)-1-ціанометилентрифенілфосфоран 3a.** К 20 мл безводного хлороформу розчиняють 1,8 г (0,006 Моль) ціанометилентрифенілфосфорану 1 і додають 0,3 мл (0,003 Моль) 2-фуриілхлориду. Залишають при кімнатній температурі на кілька годин. Хлороформ випаровують, залишок промивають кілька разів водою (відмивається сіль 4), потім водним етанолом (1:2) і кристалізують з етанолу. Отримують 0,73 г безбарвних кристалів (62% у розрахунку на взятий фуриілхлорид). Т.пл. 220 °С (розкл.). Аналітичні дані вказані в таблиці.

**1-(2-Метилбензоіл)-1-ціанометилентрифенілфосфоран 3f.** Фосфонієву сіль 4 (1,35 г, 0,004 Моль) розчиняють у 15 мл безводного хлороформу. Приливають 1,4 мл (0,01 моль) триетиламіну, потім 0,6 мл (0,004 Моль) о-толуїлхлориду і залишають суміш на кілька годин. Розчинник випаровують, твердий залишок промивають водою, потім розведеним 2-пропанолом і кристалізують з 2-пропанолу.

Таблиця 1

Ацильовані фосфоріліди 3 a-i



№	R <sup>2</sup>	Вихід, %	Т.пл., °С	Знайдено, % Р	Формула	Обчислено, % Р
<b>3a</b>	2-фурил	71	220	7,63	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> P	7,83
<b>3b</b>	Ph	78	206-207 <sup>a)</sup>		C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> NOP	
<b>3c</b>	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	212-213	6,52	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> BrNOP	6,40
<b>3d</b>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	205-206	7,12	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> ClNOP	7,04
<b>3e</b>	3-O <sub>2</sub> N C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	175-176	6,97	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	6,89
<b>3f</b>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	196-197	7,55	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> NOP	7,37
<b>3g</b>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	230	6,48	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> NOP	6,71
<b>3h</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	208 <sup>b)</sup>	8,43	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	8,30
<b>3i</b>	OPh	61	215-216	7,26	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P	7,35

<sup>a)</sup> Т.пл. 205-207 °С [5]. <sup>b)</sup> Т.пл. 204-205 °С [5].

Вихід 58%, т.пл. 196-197 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , ТМС),  $\delta$ , м.ч.: 7.64-7.80 м (15H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.46-7.50 м (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.19-7.31 м (3H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 2.34 (3H,  $\text{CH}_3$ ).

**1-(4-трет-Бутилбензоїл)-1-ціанометилентрифенілфосфоран 3г.** Отримували аналогічно до попереднього з 0,004 Моль солі **4**, 0,8 мл (0,0042 Моль) 4-трет-бутилбензоїлхлориду і 1,4 мл (0,01 Моль) триетиламіну в 15 мл хлороформу. Вихід 64%, т.пл. 230 °С (розкл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , ТМС),  $\delta$ , м.ч.: 7.62-7.81 м (15H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7.38 д-д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.82 д-д (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 1.34 (9H,  $t\text{-Bu}$ ).

**1-Етоксикарбоніл-1-ціанометилентрифенілфосфоран 3h.** Фосфонієву сіль **4** (1,35 г, 0,004 Моль) розчиняють у 15 мл хлороформу, приливають 1,4 мл (0,01 Моль) триетиламіну і 0,4 мл (0,0042 Моль) етилхлороформіату. Залишають розчин при кімнатній температурі на кілька годин. Розчинник випаровують, залишок промивають водою, водним етанолом і кристалізують з етанолу. Вихід сполуки **3h** 70%, т.пл. 208 °С. Сполука, отримана раніше іншим методом (ціанування) [5], т.пл. відповідає літературним даним.

**Інші ацилфосфорани 3** отримували аналогічно (див. таблицю 1).

**1-Бензоїл-1-ціанометилентрифенілфосфоран 3b** (реакція у двофазній системі). До розчину 1 г (0,003 Моль) фосфонієвої солі **4** у 20 мл метилхлориду додають 5 мл 50%-ного водного розчину NaOH і при перемішуванні додають краплинами протягом 30 хв 0,45 г бензоїлхлориду у 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . При цьому сіль **4** повністю розчиняється, при дії NaOH вона перетворюється у фосфоран **1**, який далі реагує з бензоїлхлоридом. Після цього до суміші додають 15-20 мл води, органічний шар відокремлюють, розчинник випаровують. Сухий залишок кристалізують з етанолу. Отримують 0,86 г безбарвної речовини **3b**, вихід 72%, т.пл. 206-207 °С (літературні дані [5]: т.пл. 205-207 °С). ІЧ-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 2170 (д.с.,  $\nu$  CN-групи); 1540 (шир.,  $\nu$  P=C-C=O).

## Висновки

Ацилювання ціанометилентрифенілфосфорану ацилхлоридами здійснюється в різних умовах. У результаті одержуються стабільні ацильовані фосфоріліди з ціаногрупою у молекулі.

За наявності триетиламіну вихідними речовинами можуть бути фосфонієві солі. Вони ж використовуються при проведенні реакції у двофазній системі.

Ацилюючими засобами можуть бути також хлороформіати. При цьому в молекулу фосфорана вводяться естерові групи.

## Список літератури

- Listvan V.N., Listvan V.V. Reactions of phosphorus ylides with acyl chlorides: pathways and preparative potential // Rus. Chem. Rev (Engl. Trans.). – 2003. – Vol. 72, No 8. – P. 705-713.
- Wasserman H.H., Ho W.-B. (Cyanomethylene)phosphoranes as Novel Carbonyl 1,1-Dipole Synthons: An Efficient Synthesis of  $\alpha$ -Keto Acids, Esters, and Amides // J. Org. Chem. – 1994. – Vol. 59, No 16. – P. 4364-4366.
- Wong M.K., Yu Ch.-W., Yuen W.H., Yang D. Synthesis of  $\alpha$ -Keto Esters and Amides via Oxidative Cleavage of Cyanoketophosphoranes by Dimethyldioxirane // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66, No 10. – P. 3606-3609.
- Eymery F., Iorga B., Savignac P. The Usefulness of Phosphorus Compounds in Alkyne Synthesis // Synthesis. – 2000. – No 2. – P. 185-213.
- Martin D., Niclas H.J. Cyansäureester, XI. Reaktionen von Bromcyan und Cyansäurearylestern mit carbanionenaktiven Phosphorverbindungen // Chem. Ber. – 1967. – Bd. 100, No 1. – S. 187-195.

### Summary

Listvan V. M., Listvan V. V., Kaminsky O. M.

#### **ACYLATION OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED PHOSPHORUS YLIDES. ALKYLIDENE PHOSPHORANES CONTAINING CYANO GROUP**

An interaction of cyanomethylene triphenylphosphorane with acyl chlorides accomplish by transylidation. The application of triethylamine as the base enables the use of phosphonium salts in the reaction without prior phosphorane isolation. Stable acylated phosphoranes containing keto group along with cyano group have been received. The reaction with the phosphonium salts can also be carried out in biphasic system. An application of chloroformates as acylating agents leads to introducing of ester group into phosphorane molecula.

**Keywords:** alkylidene phosphoranes, phosphorus ylides, phosphonium salts, acyl chlorides, chloroformates, triethylamine.